

I.

**Zur Kenntnis  
des Dithizons und seiner Komplexe**

II.

**Beitrag  
zur Kenntnis der Formazankomplexe**

Verkürzte Fassung der

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde  
der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

vorgelegt.

von

**Rudolf Kessler**

aus Godramstein/Deutschland

1956

1960

Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach



I.

**Zur Kenntnis  
des Dithizons und seiner Komplexe**

II.

**Beitrag  
zur Kenntnis der Formazankomplexe**

Verkürzte Fassung der

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde  
der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

vorgelegt

von

**Rudolf Kessler**

aus Godramstein/Deutschland



Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Wizinger und Dr. H.  
Erlenmeyer.

Basel, den 26. Juni 1956.

Prof. Dr. E. Wenk  
Dekan.

Herrn Rudolf Kessler wurde von der Philosophisch-naturwissen-  
schaftlichen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte  
Fassung seiner am 26. Juni 1956 genehmigten Inauguraldissertation  
drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

- I. Zur Kenntnis des Dithizons und seiner Komplexe,
- II. Beitrag zur Kenntnis der Formazankomplexe

kann eingesehen oder entliehen werden:

- 1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
- 2. in der Universitätsbibliothek Basel;
- 3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



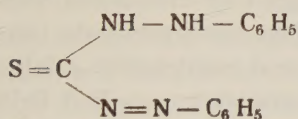
# Theoretischer Teil

## I

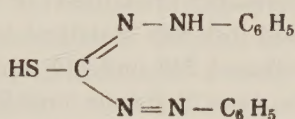
Die vorliegende Untersuchung stellt sich zunächst zum Ziel, einen Beitrag zur Aufklärung der Konstitution des Dithizons und seiner Komplexe zu liefern.

In der unverkürzten Fassung der Dissertation wird eingangs ein Überblick über die Entwicklung des Dithizons, die Weiterentwicklung des Gebietes und die Bedeutung dieser Körperklasse, insbesondere für die analytische Chemie gegeben.

Für das Dithizon selbst erscheint eine Keto- und eine Enolform denkbar.

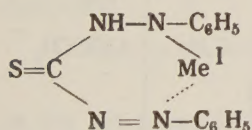


Ketoform

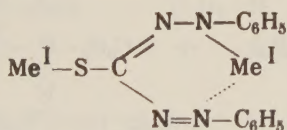


Enolform

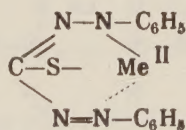
In saurer Lösung bildet es Komplexe mit einem Äquivalent Metall, in alkalischer oder schwach alkalischer Lösung mit zwei Äquivalenten. Für diese Komplexe sind folgende Strukturformeln in Vorschlag gebracht worden.



Komplex mit  
1 Äquivalent Metall



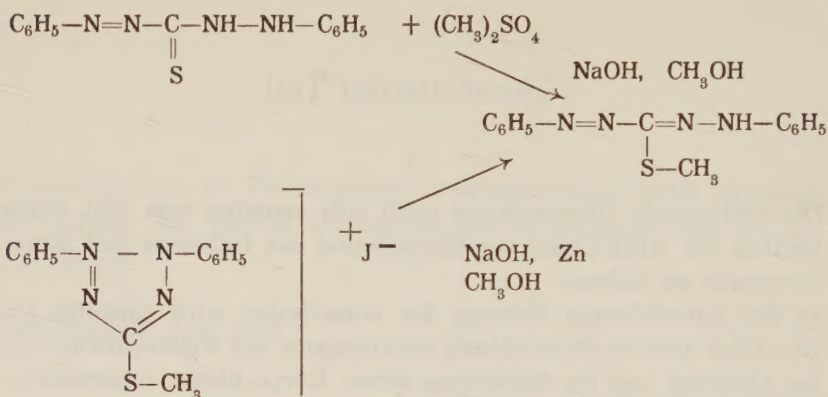
$\text{Me}^{\text{I}} =$   
1 wertiges Metall



$\text{Me}^{\text{II}} =$   
2 wertiges Metall

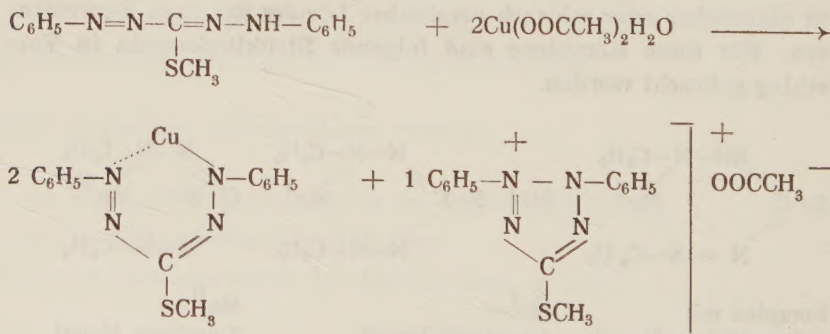
Die zuletzt angeführte Formel erscheint heute schon aus sterischen Gründen undiskutierbar. Die beiden anderen bedürfen zumindest der Bestätigung. Noch nicht entschieden ist ferner, ob die Enol- oder die Ketoformel den Eigenschaften des Dithizons gerecht wird. Zur Abklärung dieser Frage habe ich ein eindeutiges Derivat

der Enolform, das Methylmerkaptoformazyl nach zwei Methoden dargestellt.



Additionsprodukt von  $\text{CH}_3\text{J}$   
an Sulfocarbodiazon

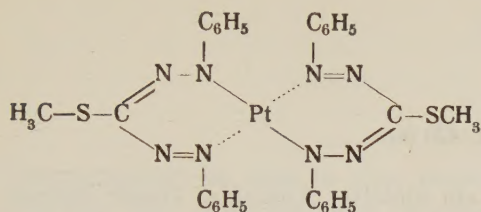
Das Formazan kristallisiert in schwarzen, grün schimmernden Nadeln aus und löst sich violettrot in den üblichen Lösungsmitteln ( $\lambda_{\text{max}}$  in Methanol 540 und 410  $\text{m}\mu$ ). Wie wir erst nachträglich erfuhren, wurde diese Substanz unabhängig von uns auch von P. S. Pel'kis und H. Irving hergestellt. Bei der Komplexbildung mit Kupferazetat bildet sich ein  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex, während andererseits Oxydation zum Tetrazoliumsalz eintritt.



oktaedrische Kristalle mit grünem  
Oberflächenglanz in Äthanol rotviolette  
Lösungsfarbe  $\lambda_{\text{max}}$  520  $\text{m}\mu$

Silbernitrat und Goldchlorwasserstoffsäure werden unter Tetrazoliumsalzbildung zu den Metallen reduziert. Mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  entsteht

ein sogenannter Hunterkomplex, für einfache Formazyle typischen Zusammensetzung 2 : 1.

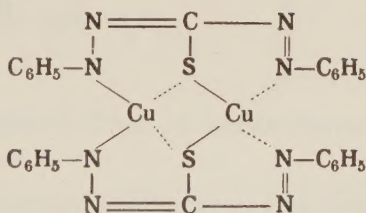
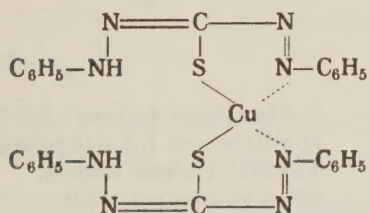


rote Kristalle mit goldgelbem Oberflächenglanz, Lösungsfarbe in Äthanol rosa

$\lambda$  max. 524 m $\mu$

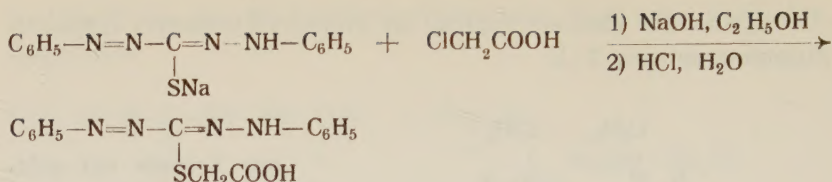
Bei diesen beiden Komplexen ist das Schwefelatom der  $\text{CH}_3\text{S}$ -Gruppe nicht an der Komplexbildung beteiligt. Es liegen normale Formazyl- $(\text{N},\text{N}')$ -Komplexe vor.

Wir haben nun noch die Komplexbildung beim Dithizon selbst etwas näher untersucht. Aus zwei Mol Dithizon und ein Mol Kupferazetat bildet sich in Äthanol quantitativ ein Komplex 2 : 1, durch Zusatz eines zweiten Mols Kupferazetat geht er in einen Komplex 1 : 1 bzw. 2 : 2 über. — Der Komplex 2 : 1 löst sich in  $\text{CHCl}_3$  rotviolett ( $\lambda$ max. 540 m $\mu$ ). Der Komplex 2 : 2 rotbraun ( $\lambda$ max. 480 m $\mu$ ). Ersterer entsteht aus Dithizon in saurer, letzterer in alkalischer Lösung. Die leichte Überführbarkeit des Komplexes 2 : 1 in den Komplex 2 : 2 (1 : 1) spricht dafür, dass die zweite Komplexbildung unmittelbar, ohne Umlagerungsreaktion, — sich an die erste anschliesst.



In der letztangeführten Formel erscheint ein aus zwei Metall- und zwei S-Atomen gebildeter Viererring. Eine derartige Anordnung ist durchaus möglich wie John Harley-Mason bei Komplexen von  $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$  festgestellt hat. Im Gegensatz zu dem Methylmerkaptoformazyl reduziert also das Dithizon  $\text{CuII}$ -salze nicht. Die Reduktionswirkung tritt bei diesem nur noch Goldsalzen gegenüber in Erscheinung wie H. Fischer zeigte.

Aus Dithizon und Chloressigsäure stellten wir die dem Methylmerkaptoformazyl entsprechende Carbonsäure her.

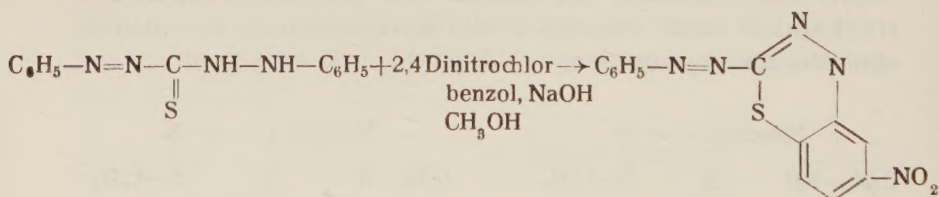


dunkelgrün verfilzte Nadeln

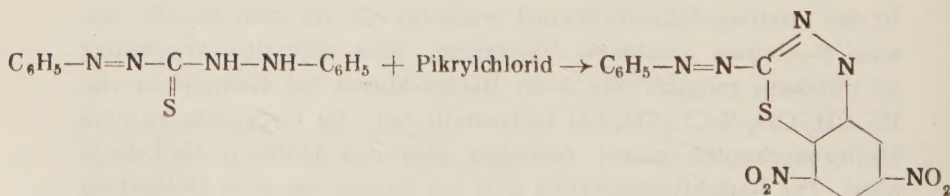
Lösungsfarbe bordeauxrot  $\lambda$  max. 420 m $\mu$

Mit Kupferazetat bildet sich ein violetter Komplex. Dieser konnte jedoch wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht gereinigt werden. Ausserdem war er gegen Pyridin und Eisessig empfindlich. Zur Konstitutionsaufklärung konnte er daher nicht herangezogen werden. — Mit Kobaltazetat wurde ein braunroter Komplex erhalten, in welchem ein Atom Co mit zwei Molekülen Formazan verbunden ist. Die Analyse allein ermöglicht nicht zu entscheiden, ob das Co im zweiwertigen oder dreiwertigen Zustand vorhanden ist. Es kann also ohne sehr eingehende Untersuchung nicht entschieden werden, ob hier ein ebener Hunter-Komplex mit KZ4 oder ein oktaedrisch gebauter Co<sup>III</sup>-Komplex mit KZ6 vorliegt.

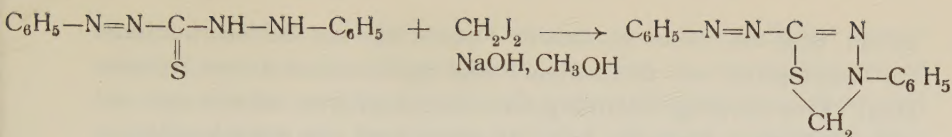
Bei dieser Gelegenheit liessen wir noch andere Substanzen mit leicht austauschbarem Halogen auf Dithizon einwirken.



2 - Phenylazo - 4 - phenyl - 5, 6 -  
(4 - nitrobenzo) 1, 3, 4 - thiodiazin.  
Verfilzte violette Nadeln,  
Lösungsfarbe rotviolett  
 $\lambda$  max. 542, 440 m $\mu$  (Aethanol).



2 - Phenylazo - 4 - phenyl - 5, 6 -  
(4, 6 - dinitrobenzo) - 1, 3, 4 - thiodiazin  
Lange violette Nadeln, Lösungs-  
farbe rotviolett  $\lambda$  max. 550, 458 m $\mu$



2-Phenylazo-4-phenyl-1,3,4-thiodiazolin.

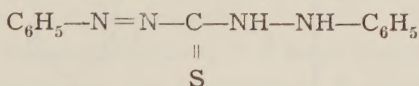
Rote Blättchen, Lösungsfarbe  
weinrot,  $\lambda_{\text{max}}$ . 500 m $\mu$  (Methanol)

Bemerkenswert ist, dass in allen diesen Fällen zwei H-Atome des Dithizons bzw. zwei anionoide Gruppen der aktiven Komponente unter Ringspaltung abgespalten werden.

Die Synthese des Merkaptoformazyls ermöglicht endlich die Entscheidung, ob das Dithizon in der Enol- oder Ketoform vorliegt. Wie aus anderen Farbstoffklassen, insbesondere aus der Klasse der Anthrachinone bekannt ist, hat die Gruppe -SH eine nur wenig stärkere bathochrome Wirkung als die SCH<sub>3</sub>-Gruppe. Eine Substanz von der Struktur der Enolform  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\underset{\text{SH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$

SH

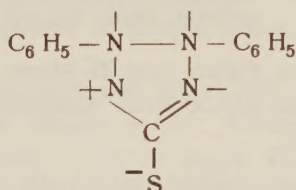
müsste also einen ähnlichen Farbton und ein ähnliches Maximum wie das Methylmerkaptoformazyl zeigen. Sie könnte also höchstens violett sein. Nun besitzt aber das Dithizon im Benzol ein  $\lambda_{\text{max}}$ . bei 450, 625 m $\mu$  und ist tiefgrün. Die Absorptionsverhältnisse des Dithizons sind also mit der Enol-Struktur unvereinbar. Dagegen erscheinen sie verständlich für die Ketoform.



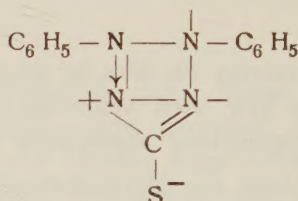
Diese enthält den starken Chromophor  $>\text{C}=\text{S}$  in unmittelbarer Verknüpfung mit dem Azochromophor.

Thioketone liefern in der Regel heller farbige Additionsverbindungen mit Komplexbildner der allgemeinen Formel MeX<sub>n</sub>. Ganz analog sind auch die Metallkomplexe des Dithizons heller farbiger als dieses selbst. Auf der gleichen Linie wie diese Farbaufhellung durch Komplexbildung liegt die Farbaufhellung bei der Einwirkung von organischen Verbindungen mit zwei leicht abspaltbaren anionischen Resten wie CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, Pikrylchlorid und 2,4-Dinitrochlorbenzol, wo ebenfalls Addition am Schwefel erfolgt. In der unverkürzten Fassung werden diese Gedankengänge etwas breiter dargelegt und auch der Einfluss der Inversion der Auxochrome auf Thiocarbonylverbindungen näher erörtert. In diesem Zusammenhang wird auch dar-

gelegt, dass die bisher verwandte Formel für das Sulfocarbodiazon im Widerspruch mit der hellen Farbe (gelborange) dieses Körpers steht. Eine derartige Häufung von Chromophoren müsste mit viel tieferer Farbe verbunden sein. Dagegen sind alle Schwierigkeiten behoben, wenn wir dem Diphenylsulfocarbodiazon die Struktur eines betainartigen Tetrazoliummerkaptids zuschreiben.



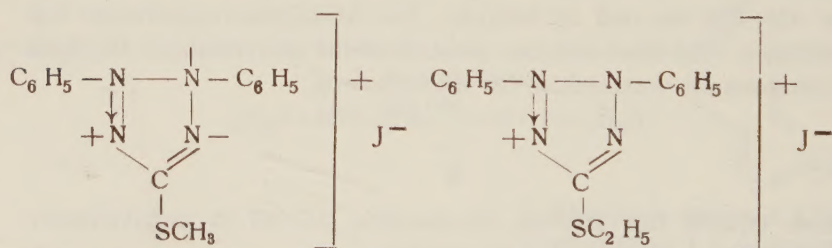
Azeniumform



Imoniumform

Wie die farblosen bis hellfarbigen Tetrazoliumsalze sich aus den intensiv farbigen Formazylen bilden und sich durch Reduktion wieder leicht in dieselben zurückverwandeln lassen, so wird auch das nur orangegelbe Sulfocarbodiazon durch Oxydation aus dem tief grünen Dithizon gebildet, in das es sich zurückführen lässt.

Die Anwesenheit der stark nucleophilen Gruppe  $-\text{S}^-$  konnten wir nachweisen durch die rasch erfolgende Bildung eines Jodmethyllats auf das Diphenylsulfocarbodiazon.



gelbes kristallines Salz,  
Lösungsfarbe gelb in Alkohol.

nadelförmige Kristalle  
Lösungsfarbe orangegelb in Aethanol

## II. Teil

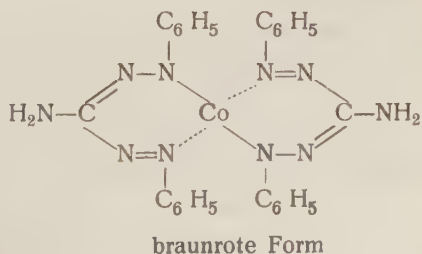
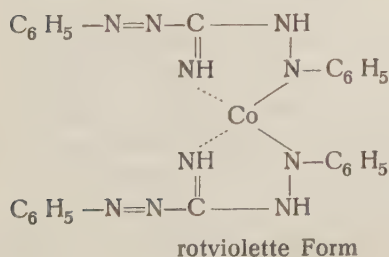
Der zweite Teil unserer Untersuchung liefert einige Beiträge zur Kenntnis der Formazyylkomplexe. Das Gebiet ist erst zum Teil erschlossen; es steht zurzeit in einer ziemlich starken Entwicklung und die Zahl der noch zu lösenden Aufgaben ist recht beträchtlich. Zunächst ist es gar nicht einfach, die Literatur zu erfassen.

Über die älteren Arbeiten gibt die unverkürzte Fassung der Dissertation H. Ziegler aus dem Jahre 1950 (Institut für Farbenchemie,

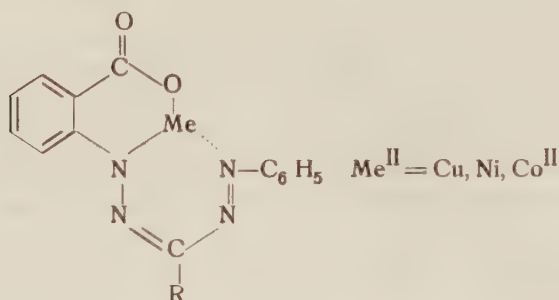
Basel) einen klaren Überblick. Um auch dem diesem Gebiet ferner stehenden Leser ein bequemerer Eindringen zu ermöglichen, wird in der unverkürzten Fassung zunächst über die wichtigsten Methoden zur Darstellung der Formazane berichtet. Es wird erschöpfend über die Literatur seit 1950 in übersichtlicher Form referiert. Im Anhang wird die neuere Literatur zusammengefasst.

Das erste Problem, das experimentell bearbeitet wird, befasst sich mit der Frage der Wirkung der mesoständigen Substituenten auf die Farbe der Formazane und ihrer Komplexe. Der erste Bearbeiter der Formazylkomplexe aus dem Kreise von Prof. R. Wizinger, V. Biro, Diss. Zürich, hatte bereits festgestellt, dass Auxochrome in der Mesostellung farbvertiefend wirken. Diese Erkenntnis wurde erneut bestätigt im Falle des im ersten Teil unserer Arbeit untersuchten Methylmerkaptiformazyls.

H. Ziegler legte dar, dass die mesoständige Cyangruppe, welche azidifizierend wirkt, einen hypsochromen Effekt ausübt. Trotzdem einige wichtige Beispiele vorliegen, ist das Material noch sehr lückenhaft. Wir untersuchten nun einige Verbindungen mit mesoständiger Amino- bzw. Nitrogruppe. Das einfache Meso-Nitro- und meso-Aminoformazyl sind schon von R.M.G. Padova dargestellt, aber nicht unter dem Gesichtspunkt unserer Problemstellung untersucht worden. Für beide Substanzen wurde das Darstellungsverfahren von uns verbessert. Von beiden stellten wir die Kobaltkomplexe her. Diese Komplexe bilden sich in neutraler Lösung. Der Komplex des Nitroformazyls löst sich in den gebräuchlichen Medien rotbraun, derjenige des Aminoformazyls rotviolett. Beide sind Hunterkomplexe der Zusammensetzung 2:1. Beim Komplex aus dem Aminoformazyl machten wir die interessante Beobachtung, dass er sich kurz nach der Darstellung rotviolett löste, nach längerer Zeit aber oder nach dem Umkristallisieren rotbraune Lösungsfarbe zeigte. Unter der Berücksichtigung der Tatsache, dass die Kobaltkomplexe einfacher Formazane durchweg braun in verschiedener Nuance sind, halten wir es für wahrscheinlich, dass die braunrote Form die übliche Hunter-Struktur besitzt.

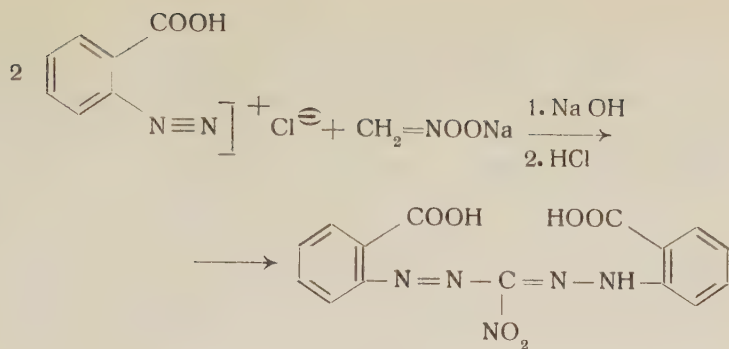


Für die rotviolette Form sei eine Strukturformel zur Diskussion gestellt, welche sich von der Iminform ableitet. Hiermit soll doch keine endgültige Aussage gemacht sein. Wie in der Literaturübersicht gezeigt wird, bilden Formazyle ohne komplexbildende Gruppen an den Endgliedern mit zweiwertigen Metallen sogenannte Hunter-Komplexe. Komplexe, in welchen sich das Metallatom in isolierten Ringsystemen befindet, d. h. in Ringsystemen, die ausser dem Metallatom kein gemeinsames Ringglied besitzen. Bringen wir jedoch in die ortho-Stellung zur Formazankette komplexbildende Substituenten, so bilden sich Komplexe der Zusammensetzung 1 : 1 mit orthokondensierten Nebenvale n z r i n g e n . Ist nur ein komplexbildender Substituent (z. B. —COOH oder —OH) vorhanden, so entstehen b i z y k l i s c h e Komplexe.



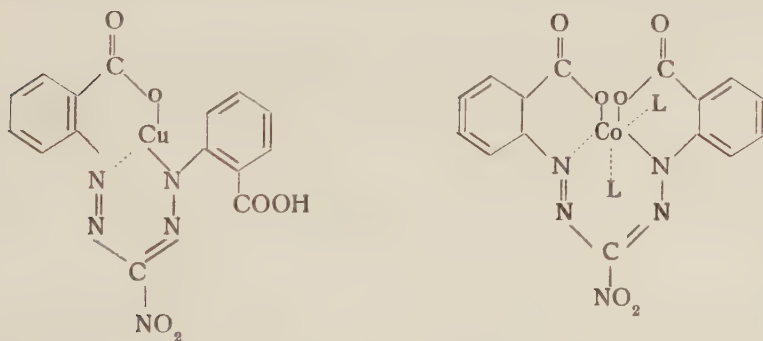
Befindet sich in beiden Endgliedern ein komplexbildender Substituent, so können sich sowohl b i z y k l i s c h e , wie auch t r i z y k l i s c h e Komplexe bilden. Bei zweiwertigen Metallen kann je nach der Natur des Metalls und der Natur der komplexbildenden Gruppe der b i z y k l i s c h e oder t r i z y k l i s c h e Typus sich einstellen. Formazyle mit zwei ortho-ständigen —COOH-Gruppen scheinen mit Kupfer und Nickel b i z y k l i s c h e Komplexe zu liefern ohne Mitbeteiligung der zweiten Carboxylgruppe.

Zu einem bi- bzw. t r i z y k l i s c h e n Formazankomplex mit einer meso-ständigen Nitrogruppe gelangten wir über das von Frl. von Selve erstmals hergestellte 1,5-(2,2'-Dicarboxy-)-diphenyl-3-nitroformazan. Die Vorschrift änderten wir dahingehend ab, dass wir nicht das Kupplungsprodukt 1 : 1 isolierten, sondern gleich im Verhältnis 2 : 1 die diazotierte Anthranilsäure mit der alkalischen Nitromethanlösung kuppelten. Hier wie bei allen Kupplungen mit Anthranilsäure liessen wir die Temperatur nicht über —5° C ansteigen.



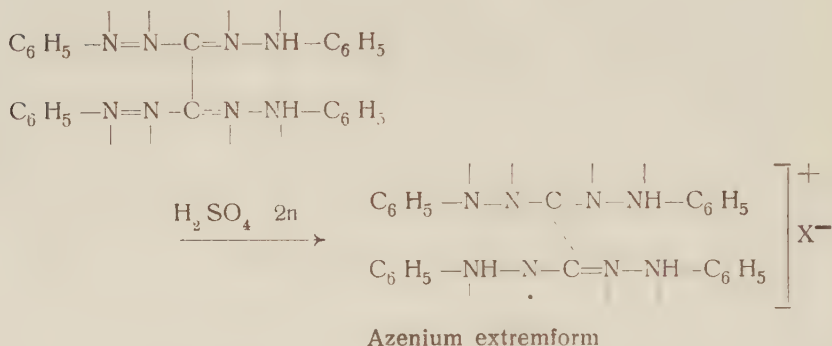
Das Formazan schmilzt bei 195 ° C und hat ein Maximum von 442 m $\mu$ . Der Kupferkomplex hat, wie derjenige des Dicarboxy-cyanformazyls eine karminrote Lösungsfarbe, mit einem Maximum bei 504/506 m $\mu$  in Eisessig.

Nach den bisherigen Beobachtungen scheint es wahrscheinlicher, dass sich eine Carboxylgruppe an der Komplexbildung nicht beteiligt. Der Kobaltkomplex, der aus pyridinischer Lösung entsteht, und sich in allen Lösungsmitteln mit grüner Lösungsfarbe löst ( $\lambda_{\text{max}}$ . 637 m $\mu$ ) bildet auf Grund des koordinativ sechswertigen Kobalts ein trizyklisches Nebenvalenzsechsringsystem.

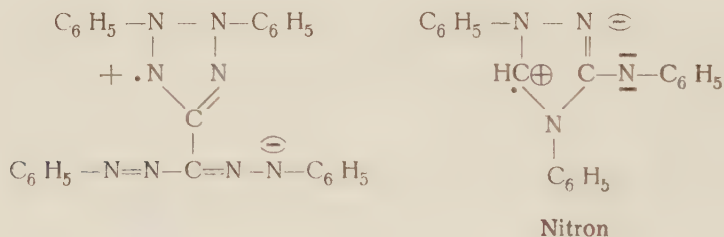


Als ein mesosubstituiertes Formazan kann auch das Diformazyl aufgefasst werden, wo in Mesostellung der Formazylrest steht. Das Diformazyl wurde erstmals von Bamberger und Jens Müller aus der Kupplung von Anilin mit Lävulinsäure hergestellt. Wir haben bei unseren Versuchen auf 1 Mol Lävulinsäure 4 Mol Diazoniumsalz einwirken lassen, im Gegensatz zu der Vorschrift von Jens Müller, der im Verhältnis 1:1 in alkalischem Milieu kuppelte. Das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Chloroform erhaltene

Produkt stimmte in seinen Eigenschaften mit demjenigen von J. Müller überein. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst sich das Formazan Indigoblau, und beim Verdünnen fällt das Sulfat aus. Wenn man die Formazylformel zu Grunde legt, so sollte man das Sulfat als eine Bisulfatverbindung auffassen.



Dass dieses Sulfat im Gegensatz zu den übrigen Säureadditionsprodukten der Formazane nicht eine tiefe Farbe zeigt und gegen Alkohol und Wasser beständig ist, ist mit der Bisulfatformel nicht vereinbar. Man kann sich besser vorstellen, dass dieses Produkt die Struktur eines Tetrazoliumazeniats betains hat.

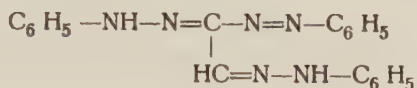


Die fehlenden zwei H gegenüber der Summenformel von Bamberger  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8 = 446,20$ ;  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_8 = 444,48$ , kann nicht ins Gewicht fallen. Eine solche Azeniatformulierung gilt nach R. Wizinger auch für das Nitron. Dass bei einem solchen Phenylazeniats durch Addition eines Äquivalents Säure eine Farbaufhellung eintritt, ist insofern erklärlich, als das Azeniat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\overline{\text{N}}\text{---}$  ein stärkeres Auxochrom ist als die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\text{NH}\text{---}$ . Zum Vergleich sei angeführt, dass das Nitronnitrat farblos ist im Gegensatz zu dem gelben Nitron. Auch die tiefblaue Halochromie des sog. Diformazyls in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. ist verständlich, da sich hierbei ein zweites Äquivalent Säure addiert,

womit dann die zu den Formazanen analoge Additionsverbindung entsteht.

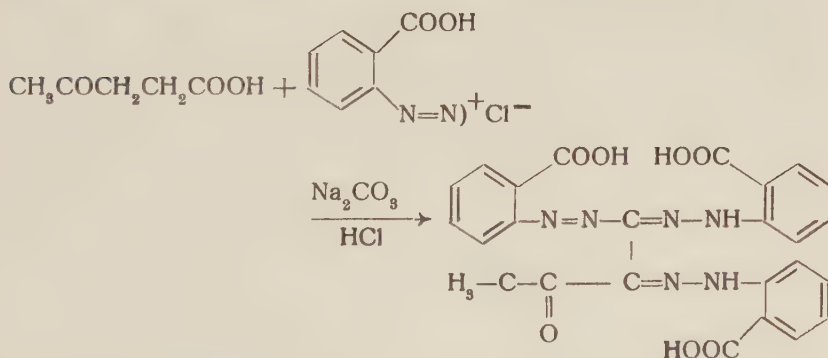
Ebenso spricht gegen die Formel des Diformazyls die Tatsache, dass das Produkt mit Kupferazetat z. B. keinen Komplex liefert.

Um die Aufgabe restlos lösen zu können, versuchten wir das Glyoxalosazon durch Kuppeln mit  $\text{NaOOCCH}_3$  gepuffertem Diazoniumsalz in Pyridin in das Diformazyl überzuführen. Das Produkt hatte im Gegensatz zu dem Diformazyl eine blauviolette Halochromie in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. Schmelzpunkt und Absorptionsmaximum sowie Analysenergebnisse zeigten, dass nur ein Diazoniumrest angekuppelt hatte.



Dieses Hydrazon, das 1,5-Diphenyl-3formyl-formazan kuppelte nach unseren Versuchen nicht mehr weiter.

In unserer weiteren Arbeit versuchten wir ein Formazan herzustellen, das in seiner Struktur dem Diformazyl gleicht, aber die Fähigkeit besitzt, Komplexe zu bilden. Als Kupplungskomponente verwendeten wir Lävulinsäure und kuppelten in sodaalkalischer Lösung mit 4 Mol Anthranilsäure. Bei dieser Kupplung



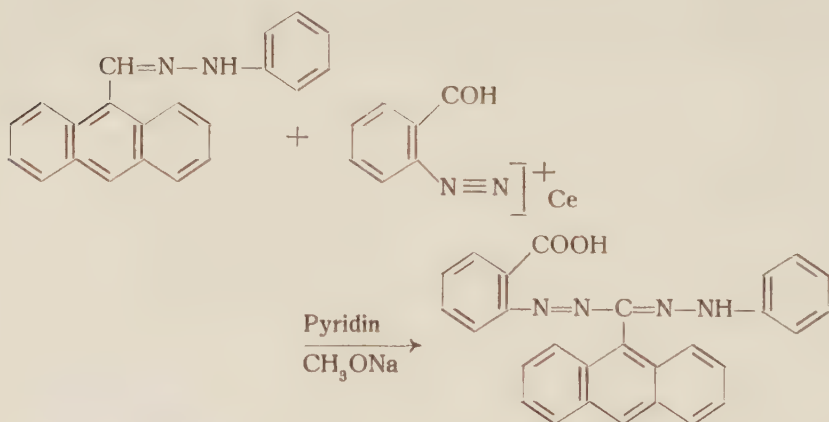
fand lediglich eine Decarboxylierung und keine Säureabspaltung statt. Wir erhielten das Kupplungsprodukt 3:1, ein Formazan, das in Mesostellung das Carboxyphenylhydrazon des Methylglyoxals als Substituent trägt.

Im Gegensatz zu allen Formazanen, die in o,o' komplexbildende Substituenten tragen, besitzt dieses Formazan die Fähigkeit, zwei Metallatome zu binden. Es wurden der Kobalt- und Nickelkomplex

hergestellt. Die Bildung erfolgte in Pyridin. Das Absorptionsmaximum des Kobaltkomplexes liegt bei  $415\text{ m}\mu$ , dasjenige des Nickelkomplexes bei  $420\text{ m}\mu$ . Die Absorption der beiden Komplexe nimmt allmählich gegen das langwellige Gebiet ab. Bei dem Kobaltkomplex sind die beiden Kobaltatome von 3, bzw. 2 Nebenvaleanzsechseringen eingeschlossen, wobei die fünfte und sechste, bzw. vierte Koordinationsstelle dieser Atome durch Pyridin besetzt ist. Bei dem Nickelkomplex ist nach Analysenresultat ein Pyridinmolekül zur Absättigung einer koordinativen Lücke eines Nickelatoms herangezogen worden.

Unsere weiteren Untersuchungen galten nun den Formazanen, die sich von dem Triphenylformazan durch Anellierung eines zweiten, bzw. dritten Benzolkerns unterscheiden und eine, bzw. zwei komplexbildende Gruppen — in unseren Beispielen die Carboxylgruppe in o,o'-Stellung tragen.

Das erste Derivat war das 1-Phenyl-5-(2-Carboxyphenyl)-3-(9-Anthrazenyl)-Formazan. Es ist das Kupplungsprodukt von 9-Anthrazenaldehydphenylhydrazon mit diazotierter Anthranilsäure in pyridinischer Natriummethylatlösung.

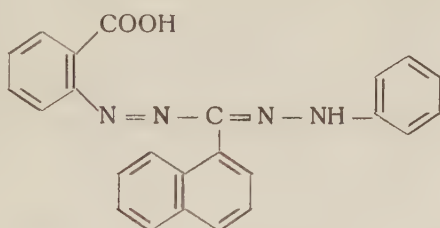


Das Formazan fällt nach mehrmaligem Umkristallisieren als orange-gelbes Kristallpulver an. Schmelzpunkt  $236^\circ\text{C}$ . Absorptionsmaximum  $416\text{ m}\mu$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

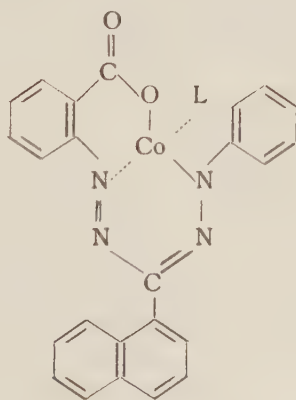
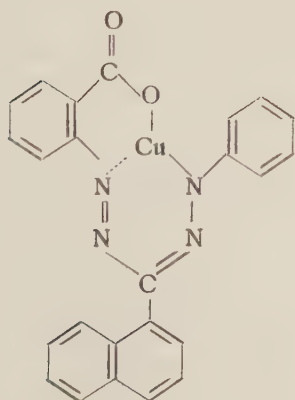
Da auf Grund der schlechten Löslichkeit des Hydrazons in Alkali die Ausbeute sehr gering ist, haben wir versucht, die Kupplung in Eisessig/Natriumazetat durchzuführen. Das nach dem Ansäuern ausgefällte Kupplungsprodukt zeigte nicht die gewünschte violette, sondern eine braunrote Halochromie in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. Zum gleichen

Ergebnis kamen wir auch, wenn wir die Phenylhydrazon - o-carbonsäure mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischem Milieu kuppelten. Es ist anzunehmen, dass es sich in diesen beiden Fällen um einen Azokörper handelt, was im Falle der essigsauren Kupplung mit den Beobachtungen von M. Busch und R. Schmidt, wonach Formazane nur in alkalischer Lösung entstehen, übereinstimmt. Eine Unterscheidung dieser verschiedenen Kupplungsprodukte wäre durch reduktive Spaltung möglich, die aber auf Grund des wenigen Materials nicht durchgeführt wurde.

Hieran anschliessend stellten wir das analoge C-3 (1-Naphtyl)-formazan her. Im Gegensatz zu dem Anthrazenylhydrazon ist das Naphtylphenylhydrazon in  $\text{CH}_3\text{ONa}$  gut löslich.



Das Formazan hat annähernd das gleiche Absorptionsmaximum wie das Anthrazenylformazan. Es wurde der Kupfer- und Kobaltkomplex hergestellt. Bei dem Kupferkomplex ist das Kupferatom per Hauptvalenz mit der Carboxylgruppe und einem Stickstoffatom verknüpft, die dritte koordinative Bindung führt zu dem zweiten endständigen Stickstoffatom. Auf diese Weise bildet das Kupferatom und das Formazanmolekül 2 o-kondensierte Nebenvalenzsechseringe.

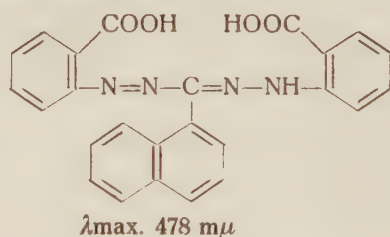
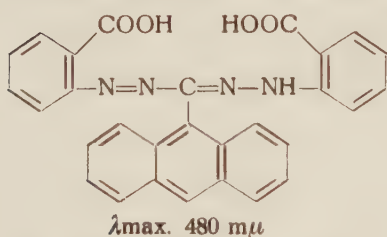


Der Kobaltkomplex bildet sich in gleicher Weise im Verhältnis 1 : 1. Da aber das Kobalt zum mindesten die Koordinationszahl 4 betätigt, wird ein Lösungsmolekül als Ligand herangezogen.

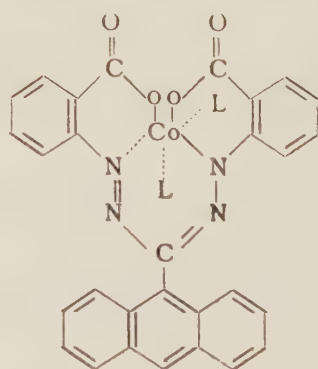
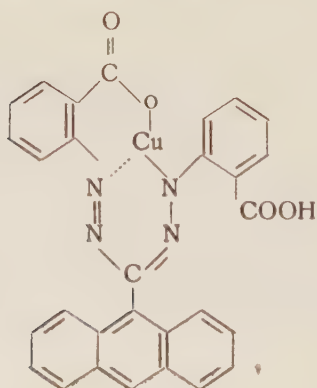
In Dioxan hat dieser Komplex ein Maximum von 553  $m\mu$ , in Pyridin löst sich der Komplex wie in Dioxan in einer schmutzig blaugrünen Farbe mit zwei Maximapunkten bei 554 und 725  $m\mu$ .

Da uns die Komplexbildung und damit zusammenhängend die Farbänderung interessierte, stellten wir die meso- Naphtyl- und Anthrazenylformazane her, die eine zweite o-ständige Carboxylgruppe tragen. Zu diesem Zwecke kuppelten wir das o-Carboxyphenylhydrazon des entsprechenden Aldehyds in alkalischem Methanol mit Anthranilsäure.

Das 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-anthrazenylformazan löst sich in orangeroter Farbe in den Lösungsmitteln.  $\lambda_{\max}$ . 480  $m\mu$ . Die Absorptionskurve des 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-naphtylformazan hat annähernd den gleichen Verlauf wie diejenige des entsprechenden Anthrazenylformazans. Ihr Maximum liegt bei 478  $m\mu$ .



Der Kupferkomplex des Meso-Anthrazenylformazans bildet sich aus gleichen Molanteilen Formazan- und Kupferazetat. Seine Lösungs-farbe ist rotviolett mit einem Maximum bei 552  $m\mu$  in Pyridin. Über seine Konstitution gilt das gleiche wie bei dem Komplex des 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-nitroformazan. Das Kupfer betätigt Ko-ordinationszahl 3 und die zweite Carboxylgruppe ist an der Komplex-bildung nicht beteiligt.



Der Kobaltkomplex des meso-Anthrazylformazans hat den analogen Aufbau wie derjenige des 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-nitroformazan. Er löst sich wie die meisten Kobaltkomplexe dieser Art mit grüner Farbe.  $\lambda_{\text{max.}}$  675 m $\mu$  in Pyridin, wobei die zwei restlichen Koordinationsstellen durch Pyridin besetzt sind.

Der Kupferkomplex des meso-Naphtylformazans löst sich auch mit rotvioletter Lösungsfarbe und hat in Pyridin und Eisessig ein Maximum von 550 m $\mu$ . Dies bedeutet, dass keines der beiden Lösungsmittel die koordinative Lücke des Kupfers ausfüllt. Der geringfügige Unterschied der Maxima der Komplexe mit ein oder zwei o-ständigen Carboxylgruppen zeigt die Annahme Biro's bestätigt, dass die zweite Carboxylgruppe an der Komplexbildung sich nicht beteiligt.

Der Kobaltkomplex dieses Formazans, der in feinen grünen Nadeln anfällt, hat die gleiche Konstitution wie derjenige des Dicarboxyanthrazenylformazans. Der Kobalt betätigt auch hier Koordinationszahl 6. Auffallend ist, dass bei gleicher molarer Konzentration ( $c = 0,5823 \cdot 10^{-3}$ ) das Maximum in Pyridin bei 700 m $\mu$  liegt und in Eisessig bei 684 m $\mu$ . Im UV wird bei letzterem Lösungsmittel noch ein zweites Maximum bei 384 m $\mu$  beobachtet. Inwieweit dieser Unterschied auf den Wechsel der Liganden zurückzuführen ist, bleibt einstweilen noch offen.

Abschliessend wollen wir den Einfluss der verschiedenen meso-Substituenten bei den dargestellten Formazanen erörtern. Zum Vergleich ziehen wir den Formazylwasserstoff, das Formazylbenzol und deren mono- und Dicarboxyderivate heran.

Wenn wir die Formazane betrachten, die in meso-Stellung den Phenyl-, Naphtyl- und Anthrazenkern tragen, so sehen wir, dass die Anellierung eines zweiten Benzolkerns einen hypsochromen Effekt bewirkt. Durch die zweite Anellierung zu dem 9-Anthrazenyl-derivat wird dieser Effekt nicht weiter verstärkt. Die von I. Hauser, D. Jerchel und R. Kuhn beobachtete cistrans Isometrie mag auch hier diesen hypsochromen Effekt bewirken.

$\lambda_{\text{max.}}$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

|                                                 |             |
|-------------------------------------------------|-------------|
| 1,-Phenyl-5-carboxyphenyl-3-phenylformazan      | 482 m $\mu$ |
| 1,-Phenyl-5-carboxyphenyl-3-naphtylformazan     | 417 m $\mu$ |
| 1,-Phenyl-5-carboxyphenyl-3-anthrazenylformazan | 416 m $\mu$ |

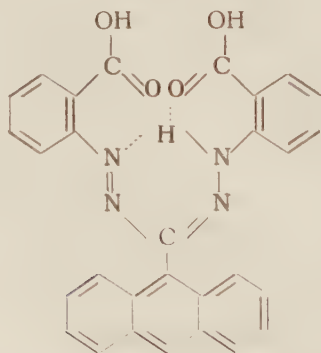
Durch Einbringen einer zweiten o-ständigen Carboxylgruppe in das Formazanmolekül sehen wir, dass dieser hypsochrome Effekt, den die Anellierung des zweiten bzw. dritten Benzolkerns in meso-Stellung hervorruft, nahezu wieder aufgehoben wird.

|                                                | $\lambda_{\text{max.}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1,5-(2,2'-Carboxyphenyl)-3-phenylformazan      | 476 $\text{m}\mu$                                       |
| 1,5-(2,2'-Carboxyphenyl)-3-naphtylformazan     | 478 $\text{m}\mu$                                       |
| 1,5-(2,2'-Carboxyphenyl)-3-anthrazenylformazan | 480 $\text{m}\mu$                                       |

Ein scheinbarer Widerspruch hierzu ist die geringfügige Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen, welche durch das Einbringen der ersten und zweiten Carboxylgruppe in das Triphenylformazan bewirkt wird.

|                                             | $\lambda_{\text{max.}} \text{ in Äthanol}$ |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1,3,5-Triphenylformazan                     | 485 $\text{m}\mu$                          |
| 1-Carboxyphenyl-3,5-diphenylformazan        | 482 $\text{m}\mu$                          |
| 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-phenylformazan | 476 $\text{m}\mu$                          |

Man fragt sich, ob dieser bathochrome Effekt bei den meso-Naphtyl- und Anthrazenylformazanen durch die räumliche Anordnung bedingt ist. Man kann diese Bathochromie durch eine Wasserstoffbrückenbildung, hervorgerufen durch die zweite Carboxylgruppe, erklären.



Die Nitrogruppe am meso-ständigen C-Atom bewirkt wie die Cyano- gruppe eine deutliche Gelbverschiebung. Der hypsochrome Effekt vom Triphenylformazan zum Nitroformazyl ist gleichgross, wie der- jenige der analogen Dicarboxyderivate.

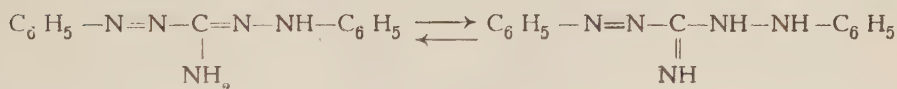
|                                                  | $\lambda_{\text{max.}}$ | Differenz        |
|--------------------------------------------------|-------------------------|------------------|
| 1,3,5-Triphenylformazan                          | 485 $\text{m}\mu$       | 35 $\text{m}\mu$ |
| 1,5-Diphenyl-3-nitroformazan                     | 450 $\text{m}\mu$       |                  |
| 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-phenyl-<br>formazan | 476 $\text{m}\mu$       | 34 $\text{m}\mu$ |
| 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-nitro-<br>formazan  | 442 $\text{m}\mu$       |                  |

Über den Einfluss der Formyl- bzw. Glyoxalgruppe in der meso-Stellung lässt sich noch nichts Genaues aussagen. Man kann sie einerseits als Formazane betrachten, die in der meso-Stellung den schwachen Chromophoren die Azomethingruppe tragen, andererseits können wir diese Körper auch als die mono-Kupplungsprodukte der schwach gelb gefärbten Osazone betrachten.

|                                                                                   | $\lambda$ max. in $C_2H_5OH$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Triphenylformazan                                                                 | 485 $m\mu$                   |
| Hydrazon des 1,5-Diphenyl-3-formyl-formazan                                       | 452 $m\mu$                   |
| 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-methylglyoxal-<br>(2-carboxyphenylhydrazon)-formazan | 430 $m\mu$                   |

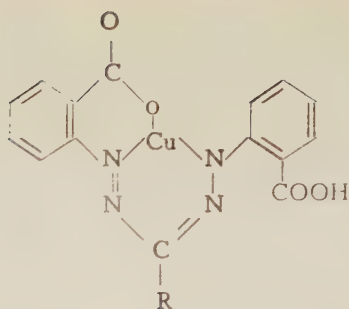
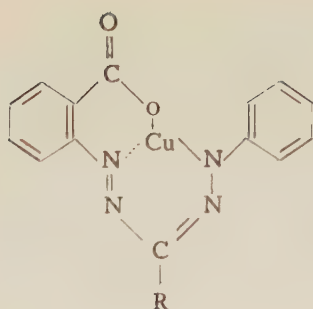
Bringen wir in das meso-Kohlenstoffatom unmittelbar ein Auxochrom, so bewirkt dies Farbvertiefung. Wir erinnern an das von uns beschriebene Methylmerkaptiformazan.

Ähnlich wirkt auch die Aminogruppe. Wir müssen allerdings hier die Einschränkung machen, dass wir hier Tautomerie haben und dass die Formazyl- wie die Imincarbazonform einen Einfluss auf die Absorption hat.



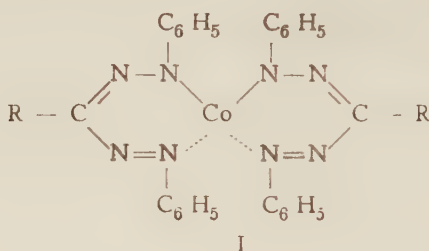
|                                       | $\lambda$ max. |
|---------------------------------------|----------------|
| 1,5-Diphenyl-3-formazanwasserstoff    | 420 $m\mu$     |
| 1,5-Diphenyl-3-methylmerkaptiformazan | 410 $m\mu$     |
| 1,5-Diphenyl-3-aminoformazan          | 480 $m\mu$     |

Bei der abschliessenden Betrachtung über die Komplexe wollen wir die dem Metall entsprechenden Typen voranstellen. Bei den Kupferkomplexen gilt das, was V. Biro, von Tobel und H. Ziegler erwähnt haben. Alle Komplexe bilden ein bizyklisches o-kondensiertes Ringsystem, sofern eine komplexbildende Gruppe in o-Stellung vorhanden ist. In unseren Beispielen haben wir als komplexbildende Gruppen in o-Stellung die Carboxylgruppe, wodurch das Kupferatom mit dem Formazanmolekül ein bizyklisches o-kondensiertes Sechsringsystem bildet.

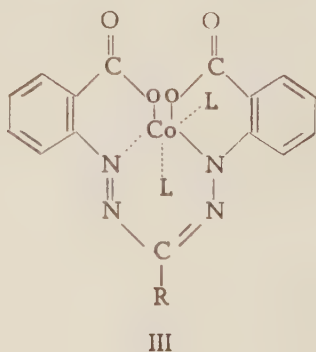
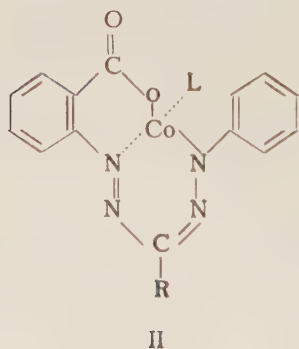


Nach unseren Beobachtungen füllt eine zweite vorhandene Carboxylgruppe die koordinative Lücke des Kupferatoms nicht aus. Sie bewirkt lediglich eine Säurestabilität.

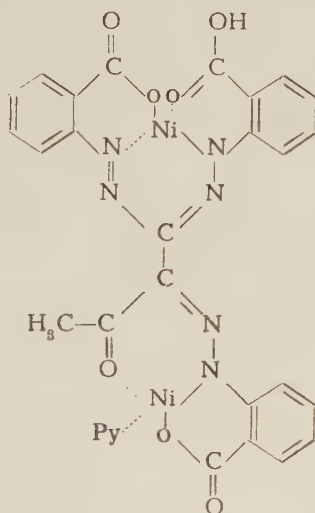
Bei den Kobaltkomplexen haben wir drei verschiedene Typen  
1. Die sogenannten Hunter-Komplexe, wo das Kobalt koordinativ vierwertig, zwei isolierte Nebenvalenzsechseringe bildet.



Die zweite Art der Kobaltkomplexe leitet sich von Formazanen ab, die eine o-ständige Carboxylgruppe tragen. Drei Koordinationsstellen des zweiwertigen Kobalts werden durch das Formazanmolekül besetzt. Die vierte Koordinationsstelle wird durch einen Liganden, z. B. Pyridin,  $\text{NH}_3$ , Dioxan ausgefüllt.



Schliesslich sind noch die Komplexe des dreiwertigen Kobalts zu erwähnen, wo vier Koordinationsstellen des Kobalts durch das Formazan besetzt sind und die beiden restlichen durch Liganden. Bei dem einzigen von uns dargestellten Nickelkomplex des 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-methylglyoxal-(2-carboxyphenyl-hydrazone)-formazan besteht die Möglichkeit, dass die vierte Koordinationsstelle der beiden Nickelatome besetzt ist. Die beiden Nickelatome sind in einem bi- bzw. trizyklischen o-kondensierten Nebenvalenz-sechsringsystem eingeschlossen. Die vierte Koordinationsstelle des einen Nickelatoms wird durch ein Pyridinmolekül besetzt.



Bei unserer letzten Betrachtung über Konstitution und Farbe stellen wir mit früheren Arbeiten übereinstimmend fest, dass die Komplexbildung einen bathochromen Effekt bewirkt. Der Einfluss der meso-Stellung macht sich auch hier bei den Komplexen bemerkbar. Der hypsochrome Effekt des Kobaltkomplexes des Nitroformazyls ( $\lambda$  max. 460 m $\mu$ ) wird verdeutlicht im Vergleich zum Kobaltkomplex des Triphenylformazans ( $\lambda$  max. 390/640 m $\mu$ ). Die Konfigurationsveränderung bei dem Kobaltkomplex des Aminoformazans lässt eine klare Beurteilung des breiten Absorptionsbereiches nicht zu. Der hypsochrome Effekt gegenüber dem Phenylderivat zeigt sich auch bei dem Kobaltkomplex des Dicarboxynitroformazyls.

Die Anellierung eines zweiten Benzolringes an den meso-ständigen Phenylkern bewirkt ebenfalls einen hypsochromen Effekt. Dies zeigt sich beim Kupferkomplex des mono-Carboxy-meso-naphtylforma-

zans, der violettrot ein  $\lambda_{\text{max}}$ . von 544 m $\mu$  hat, während der des Triphenylmonocarboxyformazans violett ist. Beim Kobaltkomplex dieses Formazans macht sich diese farbaufhellende Wirkung nicht mehr bemerkbar. Ebenso verursacht die Anellierung eines zweiten bzw. dritten Phenylkerns bei den Kobaltkomplexen des Dicarboxynaphtyl- und Dicarboxyanthrazenylformazanen im Vergleich zum entsprechenden meso-Phenylderivat keine wesentliche Veränderung der Absorption.

Ein Naphtyl- oder Anthrazenylkern in meso-Stellung lässt sich also nicht mit einer Cyano- oder Nitrogruppe vergleichen.

Die Farbaufhellung, die bei dem mono-Carboxynaphtylformazan und mono-Carboxyanthrazenylformazan gegenüber dem meso-Phenylderivat auftritt, ist allem Anschein nach sterisch begründet, was das Stuart-Kalottenmodell veranschaulicht.

## Experimenteller Teil

Es wird hier ein kurzer Überblick über die neu hergestellten Verbindungen gegeben. Eine genaue Auskunft hierüber liefert die ungekürzte Dissertation.

### I. Teil

#### A. Ausgangsprodukte

1. Diphenylthiocarbazid: Arthur Vogel „Practical Organic Chemistry“.
2. Diphenylthiocarbazon: Durch Oxydation von 1. in alkalischem Alkohol. Nach Ann. **212**, 316 (1882).
3. Diphenylthiocarbodiazon: Durch Oxydation von 2. in alkalischem Alkohol mittels Mangandioxydhydrat. Ann. **446**, 271 (1925).

#### B. Formazylverbindungen, Tetrazoliumsalze, sowie Komplexe der hergestellten Formazane.

##### 4. Kupferkomplexe des Diphenylthiocarbazon

- a) Komplex 1 : 1: bildet sich in der Wärme aus gleichen molaren Mengen Dithizon und Kupferazetat in Alkohol. Mikrokristallines Pulver, Smp.  $180^{\circ}\text{C}$  (aus  $\text{CHCl}_3$ ); rotbraune Lösungsfarbe.  $\lambda_{\text{max}}$  480  $\text{m}\mu$  in Chloroform.

$$M = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{SCu} = 317,86$$

$$\text{ber. C } 49,12\% \text{ H } 3,17\%$$

$$\text{gef. C } 49,30\% \text{ H } 3,20\%$$

- b) Komplex 2 : 1: Bildung in der Wärme aus 2 Mol Dithizon und 1 Mol Kupferazetat in Alkohol; violettes Pulver. Smp.  $135^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CHCl}_3$ ); rotviolette Lösungsfarbe in Äthanol.  $\lambda_{\text{max}}$  540  $\text{m}\mu$  in Chloroform.

$$M = \text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{S}_2\text{Cu} = 574,20$$

$$\text{ber. C } 54,38\% \text{ H } 3,86\% \text{ N } 19,52\%$$

$$\text{gef. C } 54,15\% \text{ H } 3,98\% \text{ N } 19,44\%$$

### 5. Diphenylsulfocarbodiazonjodmethylylat:

Aus Diphenylsulfocarbodiazon und einem Überschuss Methyljodid bei 40 ° C. Gelbes kristallines Salz. Smp. 209 ° C (aus Methanol). Gelbe Lösungsfarbe in Alkohol.

$$M = C_{14}H_{13}N_4SJ = 396,25$$

ber. C 42,43 % H 3,30 % N 14,14 % J 32,04 %

gef. C 42,26 % H 3,22 % N 14,04 % J 32,27 %

### 6. Diphenylsulfocarbodiazonjodaethylat:

bildet sich aus Diphenylsulfocarbodiazon und Aethyljodid bei 70 ° C. Nadelförmige Kristalle (aus Äther gefällt). Expl. pkt. 203 ° C (aus Äthanol). Orangelgelbe Lösungsfarbe in Äthanol.

$$M = C_{15}H_{15}N_4SJ = 410,28$$

ber. C 43,91 % H 3,68 % N 13,65 % J 30,93 %

gef. C 43,80 % H 3,79 % N 13,43 % J 30,74 %

### 7. 1,5-Diphenyl-3-methylmerkaptotformazan:

bildet sich aus Dithiozon und Dimethylsulfat in alkalischem Methanol am Rückfluss. Grün schimmernde schwarze Nadeln. Smp. 121 ° C (aus Methanol). Violettrote Lösungsfarbe in Methanol.  $\lambda$  max. 410, 535 m $\mu$  (Methanol).

$$M = C_{14}H_{14}N_4S = 270,34$$

ber. C 62,10 % H 5,21 % N 20,72 %

gef. C 61,89 % H 5,28 % N 20,73 %

7a) Kupferkomplex: aus gleichen molaren Mengen Formazan und Kupferazetat in wässrigem Methanol. Oktaedrische Kristalle mit grünem Oberflächenglanz. Smp. 214 ° C (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/CHCl<sub>3</sub>). Rotviolette Lösungsfarbe in Äthanol.  $\lambda$  max. 520 m $\mu$ .

$$M = C_{14}H_{13}N_4SCu = 332,90$$

ber. C 50,57 % H 3,93 % N 16,83 % Cu 19,09 %

gef. C 50,61 % H 3,85 % N 16,84 % Cu 19,14 %

7b) Platinkomplex: Formazan: K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> = 2 : 1

aus Formazan in Methanol und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in heissem Wasser unter Zusatz von Natriumazetat. Rote Kristalle mit goldgelbem Oberflächenglanz. Smp. 229 ° C (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/CHCl<sub>3</sub>). Lösungsfarbe rosa.  $\lambda$  max. 524 m $\mu$  (Äthanol).

$$M = C_{28}H_{26}N_8S_2Pt = 733,94$$

ber. C 45,82 % H 3,57 % N 15,26 % Pt 26,60 %

gef. C 45,95 % H 3,59 % N 15,34 % Pt 26,72 %

8. 1,5-Diphenyl-3-merkaptocessigsäures-formazan:

bildet sich aus Dithizon und chloressigsäurem Natrium in Natriummethylat in der Wärme. Dunkelgrüne, verfilzte Nadeln. Smp. 146—148 °C (aus 50%igem Äthanol). Lösungsfarbe weinrot in Äthanol.  $\lambda$  max. 420 m $\mu$ .

$$M = C_{15}H_{14}O_2N_4S = 314,35$$

ber. C 57,32 % H 4,49 % N 17,82 %

gef. C 57,40 % H 4,66 % N 17,64 %

8a) Kobaltkomplex: Formazan: Kobaltazetat = 2 : 1

In der Hitze aus Formazan in Methanol + Kobaltazetat in Wasser. Braunrotes Pulver. Smp. 195 °C (Äthanol/H<sub>2</sub>O). Lösungsfarbe braunrot in Alkohol.  $\lambda$  max. 480 m $\mu$  (Äthanol).

$$M = C_{30}H_{26}O_4N_8S_2Co = 685,67$$

ber. C 52,55 % H 3,82 % N 16,34 % Co 8,60 %

gef. C 52,78 % H 4,03 % N 16,25 % Co 8,68 %

9. 2-Phenylazo-4-phenyl-5,6-(4-nitrobenzo)-1,3,4-thiodiazin:

aus äquivalenten Mengen Dithizon und 2,4-Dinitrochlorbenzol in Natriumaethylat in der Wärme. Produkt fällt nach Ansäuern aus. Verfilzte violette Nadeln. Smp. 255 °C (CHCl<sub>3</sub>/Benzol). Lösungsfarbe rotviolett.  $\lambda$  max. 542, 440 m $\mu$  (Äthanol).

$$M = C_{19}H_{13}O_2N_5S = 375,39$$

ber. C 60,78 % H 3,48 % N 18,65 %

gef. C 61,08 % H 3,30 % N 18,42 %

10. 2-Phenylazo-4-phenyl-5,6(4,6-dinitrobenzo)-1,3,4-thiodiazin:

aus äquivalenten Mengen Dithizon und Pikrylchlorid in Natriumalkoholat nach kurzem Erwärmen. Lange violette Nadeln. Smp. 227 °C (CHCl<sub>3</sub>/Benzol). Lösungsfarbe rotviolett.  $\lambda$  max. 550/458 m $\mu$  (Äthanol).

$$M = C_{19}H_{12}O_4N_6S = 420,40$$

ber. C 54,28 % H 2,88 % N 19,99 %

gef. C 54,35 % H 2,98 % N 19,93 %

11. 2-Phenylazo-4-phenyl-1,3,4-thiodiazolin:

aus äquivalenten Mengen Dithizon und Methylenjodid in der doppelten Menge Natriumalkoholat in der Wärme. Rote Blättchen. Smp. 154 °C (Äthanol). Lösungsfarbe weinrot.  $\lambda$  max. 500 m $\mu$  (Methanol).

$$M = C_{14}H_{12}N_4S = 268,33$$

ber. C 62,66 % H 4,51 % N 20,88 %

gef. C 62,69 % H 4,48 % N 20,97 %

## II. Teil

### A. Ausgangsprodukte

1. Glyoxalosazon: nach K. Hess, Cl. Uibrig B 50, 367 (1917).
2. 1-Naphtaldehyd: nach Buu-Hoi, Cagniant, Rev. sci. 80, 384 (1942).
3. 1-Naphtaldehyd-phenylhydrazon: nach de Wuyts Bull. soc. chim. belg. 38, 195 (1929).
4. Phenylhydrazin-o-carbonsäure: nach Brintzinger, Pfannenstiel Z. ang. Chem. 56, 233 (1943).
5. 1-Naphtaldehyd-phenylhydrazon-o-carbonsäure:  
aus 1-Naphtaldehyd und Phenylhydrazin-o-carbonsäurehydrochlorid in Azetat gepuffertem Methanol. Gelbe Nadeln. Smp. 216 °C (Eisessig). Lösungsfarbe zitronengelb in Alkohol.  
 $M = C_{18}H_{14}O_2N_2 = 290,30$   
ber. C 74,47 % H 4,82 % N 9,68 %  
gef. C 74,59 % H 4,62 % N 9,74 %
6. 9-Anthrazenaldehyd: nach DRP Nr. 519 444 (Klasse 120, Gruppe 8) J. G. F. AG mit einigen Abänderungen.
7. 9-Anthrazenaldehydphenylhydrazon: nach Hinckel J. chem. Soc. 339 (1936).
8. 9-Anthrazenaldehydphenylhydrazon-o-carbonsäure:  
aus 9-Anthrazenaldehyd in Eisessig und Phenylhydrazin-o-carbonsäurehydrochlorid in Azetat gepuffertem Lösung. Gelbes mikrokristallines Pulver. Smp. 257 °C (Eisessig). Zitronengelbe Lösungsfarbe.  
 $M = C_{22}H_{16}O_2N_2 = 340,35$   
ber. C 77,63 % H 4,74 % N 8,23 %  
gef. C 77,61 % H 4,65 % N 8,35 %

### B. Formazane und deren Komplexe

9. 1,5-Diphenyl-3-nitroformazan: nach Diss. R. M. G. Padova Zürich 1903; E. Bamberger Ann. 446, 260 (1925).  
Lösungsfarbe karminrot.  $\lambda_{\max}$  450 m $\mu$  (in Alkohol).
10. 1,5-Diphenyl-3-aminoformazan: nach Diss. R. M. G. Padova Zürich 1903; E. Bamberger Ann. 446, 260 (1925).  
Lösungsfarbe blutrot.  $\lambda_{\max}$  480 m $\mu$  (in Alkohol).

11. Kobaltkomplex des 1,5-Diphenyl-3-nitroformazan:

bildet sich aus dem Formazan in Methanol + Kobaltazetat in Wasser in der Wärme. Dunkle Nadeln; Expl. pkt. 194 °C (aus Benzol).  $\lambda$  max. 460 m $\mu$  (in Pyridin).

$$M = C_{26}H_{20}O_4N_{10}Co = 595,47$$

ber. C 52,44 % H 3,38 % N 23,52 % Co 9,88 %

gef. C 52,35 % H 3,42 % N 23,63 % Co 9,75 %

12. Kobaltkomplex des 1,5-Diphenyl-3-aminoformazan:

Bildung aus Formazan und Kobaltazetat in ammoniakalischem Alkohol nach Verdünnung mit Wasser. Anfänglich violette Nadeln, nach mehrmaligem Umkristallisieren (Benzol) schwarzes Pulver. Smp. 200 °C aus Methanol. Lösungsfarbe des umkristallisierten Produktes braunrot.  $\lambda$  max. 380 m $\mu$  (Durchlässigkeit nimmt nach 1000 m $\mu$  zu) (in Äthanol).

$$M = C_{26}H_{24}N_{10}Co = 535,49$$

ber. C 58,31 % H 4,51 % N 26,16 % Co 11,00 %

gef. C 58,54 % H 4,52 % N 26,23 % Co 11,28 %

(nicht umkristallisiertes Produkt)

gef. C 58,27 % H 4,64 % N 26,02 %

(umkristallisiertes Produkt)

13. 1,5-(2,2-Dicarboxyphenyl)-3-nitroformazan:

durch Zutropfen von diazotierter Anthranilsäure in die alkalische alkoholische Natriumnitromethanolösung. Nach Ansäuern, Umkristallisieren aus Dioxan. Smp. 195 °C (Alkohol). Rote und grüne Kristallmodifikation. Lösungsfarbe ziegelrot.  $\lambda$  max. 442 m $\mu$  (Alkohol).

$$M = C_{15}H_{11}O_6N_5 = 357,31$$

ber. C 50,42 % H 3,11 %

gef. C 50,54 % H 3,28 % (Werte nach von Selve).

13a) Kupferkomplex: aus der alkoholischen Lösung des Formazans und der doppelten Menge Kupferazetat. Karminrotes Kristallpulver aus Dioxan umkristallisiert. Expl. pkt. 265 °C. Lösungsfarbe karminrot.  $\lambda$  max. 504/506 m $\mu$  (Eisessig).

$$M = C_{15}H_9O_6N_5Cu = 418,82$$

ber. Cu 15,17 %

gef. Cu 15,06 %

13b) Kobaltkomplex: aus äquivalenten Mengen Formazan und Kobaltazetat in Pyridin in der Siedehitze. Grünes mikrokristallines Pulver. Zerspkt.  $280^{\circ}\text{C}$ . Lösungsfarbe grün (Pyridin).  $\lambda$  max.  $637,5\text{ m}\mu$  (in Eisessig).

$$M = \text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_7\text{Co} = 571,38$$

ber. C 52,54 % H 3,17 % N 17,16 % Co 10,31 %

gef. C 52,34 % H 3,20 % N 17,02 % Co 10,49 %

14. Diformazan: Herstellung nach Diss. Jens Müller, München (1893) mit einigen Abänderungen. Lösungsfarbe rot.

$\lambda$  max.  $460\text{ m}\mu$  (Äthanol).

$$M = \text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8 = 446,50$$

ber. C 69,94 % H 4,97 % N 25,10 %

gef. C 69,50 % H 4,93 % N 25,17 %

gef. C 69,57 % H 5,31 % N 24,9 % (Werte nach

J. Müller).

15. Phenylhydrazon des 1,5-Diphenyl-3-formylformazan:

Kupplungsprodukt von Glyoxalosazon in Pyridin-alkoholischer Lösung mit diazotiertem Anilin gepuffert mit Natriumazetat. Dunkelrotes Pulver. Smp.  $180^{\circ}\text{C}$  (Dioxan). Lösungsfarbe dunkelrot.  $\lambda$  max.  $452\text{ m}\mu$  (Äthanol).

$$M = \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6 = 342,38$$

ber. C 70,15 % H 5,30 %

gef. C 69,87 % H 5,34 %

16. 1,5-(2,2-Dicarboxyphenyl)-3-methylglyoxal-(2-carboxyphenylhydrazon)-formazan:

Kupplungsprodukt von Lävulinsäure in sodaalkalischer Lösung mit der vierfachen Menge diazotierter Anthranilsäure bei  $-10^{\circ}$  —  $-5^{\circ}\text{C}$ . Rote gelblich schimmernde Nadeln. Smp.  $262^{\circ}\text{C}$  (aus Eisessig). Absorptionsmaxima  $430\text{ m}\mu$  (Eisessig) ( $c = 0,3356 \times 10^{-3}$  molar).

$306,375\text{ m}\mu$  ( $0,01\text{ nKOH}$   $c = 1,0068 \times 10^{-4}$  molar). Absorptionsminima  $335\text{ m}\mu$  in Eisessig  $265,332\text{ m}\mu$  in  $0,01\text{ nKOH}$ .

$$M = \text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_6 = 516,45$$

ber. C 58,14 % H 3,90 % N 16,27 %

gef. C 58,18 % H 3,83 % N 16,30 %

16a) Kobaltkomplex: aus dem Formazan und der doppelten Menge Kobaltazetat in Pyridin. Lösungsfarbe in Pyridin rotbraun.  $\lambda$  max.  $415\text{ m}\mu$  (in Pyridin breite abfallende Bande bis  $800\text{ m}\mu$ ).

$$M = C_{25}H_{15}O_7N_6Co_2 \times 3C_5H_5N = 866,59$$

ber. C 55,43 % H 3,48 % N 14,54 % Co 13,60 %

gef. C 55,16 % H 3,38 % N 14,62 % Co 13,87 %

16b) Nickelkomplex: Darstellung analog dem Kobaltkomplex.

Lösungsfarbe in Pyridin braunrot.  $\lambda$  max. 420 m $\mu$ .

$$M = C_{25}H_{15}O_7N_6Ni_2 \times C_5H_5N = 707,89$$

ber. C 50,89 % H 2,84 % N 13,85 % Ni 16,57 %

gef. C 50,83 % H 2,97 % N 13,34 % Ni 17,34 %

17. 1-(2-Carboxyphenyl)-3-(1-naphtyl)-5-phenylformazan:

Kupplungsprodukt von 1-Naphtaldehydphenyl-hydrazon in alkalischem Methanol mit diazotierter Anthranilsäure.

Smp. 196 ° C (aus Benzol). Lösungsfarbe Geraniumrot.

$\lambda$  max. 417 m $\mu$  in Äthanol. C = 0,5765  $\times 10^{-4}$  molar.

$$M = C_{24}H_{18}O_2N_4 = 394,41$$

ber. C 73,08 % H 4,60 % N 14,21 %

gef. C 73,17 % H 4,60 % N 14,45 %

17a) Kupferkomplex: aus äquimolekularen Mengen Formazan und

Kupferazetat in Äthanol. Violette Nadeln Zers. pkt. 254 ° C (aus Dioxan). Lösungsfarbe in Dioxan rotviolett.  $\lambda$  max.

544 m $\mu$ , min. 440 m $\mu$ .

$$M = C_{24}H_{16}O_2N_4Cu = 455,96$$

ber. C 63,21 % H 3,53 % N 12,29 % Cu 13,94 %

gef. C 63,02 % H 3,70 % N 12,24 % Cu 13,76 %

17b) Kobaltkomplex: aus äquimolekularen Mengen Formazan und

Kobaltazetat in Alkohol. Graublaues Pulver. Zers. pkt.

216 ° C (Dioxan). 199 ° C (in Pyridin). Lösungsfarbe grau-

blau bis grauviolett.  $\lambda$  max. 543 m $\mu$  (in Dioxan); 554, 725 m $\mu$  (in Pyridin).

$$M = C_{24}H_{16}O_2N_4Co \times C_4H_8O_2 = 539,44$$

ber. C 62,33 % H 4,48 % Co 10,92 %

gef. C 63,05 % H 4,30 % Co 10,44 %

$$M = C_{24}H_{17}O_2N_4Co \times C_5H_5N = 531,48$$

ber. C 65,537 % H 4,17 % N 13,179 % Co 11,09 %

gef. C 65,72 % H 4,20 % N 13,00 % Co 11,41 %

18. 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-(1-naphtyl)-formazan:

Kupplungsprodukt von 1-Naphtaldehydphenyl-hydrazon-o-carbonsäure in alkalischem Methanol mit diazotierter

Anthranilsäure. Rotes Pulver. Smp. 207 ° C aus Äthanol.

Lösungsfarbe orangerot.  $\lambda$  max. 478 m $\mu$  in Äthanol  
(C = 0,3078  $\times 10^{-4}$  molar).

M = C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> = 438,43

ber. C 68,48 % H 4,14 % N 12,78 %

gef. C 68,35 % H 4,05 % N 12,83 %

18a) Kupferkomplex: aus gleichen molaren Mengen Formazan und Kupferazetat in Äthanol. Violettes Pulver. Smp. 220 °C (Amylalkohol/Äther). Lösungsfarbe rotviolett.  $\lambda$  max. 555 m $\mu$  (Pyridin oder Eisessig).

M = C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cu = 499,95

ber. C 60,06 % H 3,23 % N 11,21 % Cu 12,71 %

gef. C 60,11 % H 3,51 % N 11,07 % Cu 12,62 %

18b) Kobaltkomplex: aus gleichen molaren Mengen Formazan und Kobaltazetat in Pyridin. Grüne glänzende Nadeln. Smp. 280 °C. Lösungsfarbe grün.

$\lambda$  max. 700 m $\mu$  (Pyridin, c = 0,5823  $\times 10^{-4}$  m)

$\lambda$  max. 684 m $\mu$  (Eisessig, c = 0,5823  $\times 10^{-3}$  m)

M = C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Co  $\times$  2.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N = 652,58

ber. C 64,42 % H 3,86 % N 12,88 % Co 9,03 %

gef. C 64,27 % H 4,05 % N 12,80 % Co 8,86 %

19. 1-(2-Carboxyphenyl)-3-(9-anthrazenyl)-5-phenylformazan:

Kupplungsprodukt von Anthrazenaldehyd-phenylhydrazon in alkalisch-alkoholischem Pyridin mit diazotierter Anthranilsäure. Orange farbiges kristallines Pulver. Smp. 236 °C (Benzol/CHCl<sub>3</sub>). Lösungsfarbe orangerot.  $\lambda$  max. 416 m $\mu$  (in Alkohol). (c = 1,052  $\times 10^{-4}$  m).

M = C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = 444,47

ber. C 75,65 % H 4,54 % N 12,61 %

gef. C 75,53 % H 4,64 % N 12,48 %

20. 1,5-(2,2'-Dicarboxyphenyl)-3-(9-anthrazenyl)-formazan:

Kupplungsprodukt von 9-Anthrazenylaldehydphenylhydrazon-o-carbonsäure in alkalischem Methanol mit diazotierter Anthranilsäure. Hellrotes Pulver. Smp. 249 °C. (Äthanol/Chloroform). Lösungsfarbe orangerot.  $\lambda$  max. 480 m $\mu$  (Äthanol, c = 0,3372  $\times 10^{-4}$  m).

M = C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> = 488,48

ber. C 71,30 % H 4,12 % N 11,47 %

gef. C 71,06 % H 4,26 % N 11,34 %

20a) Kupferkomplex: aus gleichen molaren Mengen Formazan und Kupferazetat in Äthanol. Rotviolett Pulver. Smp. 235—240 ° C. Lösungsfarbe violettrot.  $\lambda$  max. 552 m $\mu$  (in Pyridin).

$$M = C_{29}H_{18}O_4N_4Cu = 550,01$$

ber. C 63,32 % H 3,30 % N 10,19 % Cu 11,55 %

gef. C 63,26 % H 3,42 % N 10,05 % Cu 11,38 %

20b) Kobaltkomplex: aus gleichen molaren Mengen Formazan und Kobaltazetat in Pyridin. Grün-schwarze Kristalle. Smp. 260 ° C (aus Pyridin). Lösungsfarbe grün.  $\lambda$  max. 675 m $\mu$  (in Pyridin).

$$M = C_{29}H_{17}O_4N_4Co \times 2.C_5H_5N = 702,63$$

ber. C 66,66 % H 3,87 % N 11,96 % Co 8,38 %

gef. C 66,53 % H 3,95 % N 11,85 % Co 8,45 %

Die Analysen der vorliegenden Arbeit wurden im Mikrolaboratorium A. Peisker-Ritter in Brugg ausgeführt.



## Curriculum vitae

Am 9. Oktober 1923 wurde ich, Martin Rudolf Kessler, als Sohn des Kunstmalers Adolf Kessler und seiner Ehefrau Lili, geb. Wackernagel, in Godramstein geboren. Ich bin deutscher Staatsangehöriger. Nach vier Volksschuljahren in Godramstein trat ich in das Humanistische Gymnasium in Landau über. Von 1938 an besuchte ich die Oberschule der Zinsendorfschulen in Königsfeld im Schwarzwald. Im Juli 1942 wurde ich zur Wehrmacht einberufen. Nach dreijähriger Kriegsteilnahme kehrte ich im August 1945, aus russischer Kriegsgefangenschaft entlassen, in meine Heimat zurück.

Nach erfolgreichem Abschluss eines Vorsemesterkurses an der Technischen Hochschule in Karlsruhe begann ich dort im Sommersemester 1946 mein Studium. Ich belegte Vorlesungen und Praktikas bei den Herren Professoren R. Scholder, F. A. Henglein, R. Criegee, P. Günther, Hiedemann und Gerthsen.

Vom Sommersemester 1949 an war ich an der Universität Basel immatrikuliert. Nach dem Examen in anorganischer Chemie bei Prof. Dr. H. Erlenmeyer vervollständigte ich zunächst durch Praktikas und Vorlesungen meine Ausbildung in den Nebenfächern Physik, Physikalischer Chemie und Mineralogie, um mich dann dem Studium der organischen Chemie zu widmen. Ich belegte Vorlesungen und Praktikas bei den Herren Professoren M. Reinhard, H. Zickendraht, T. Reichstein, W. Kuhn, H. Erlenmeyer, P. Huber, R. Wizinger, C. Grob, E. Schittler, P. Bearth, M. Brenner, H. Dahn. Nach den Praktikas und bestandenen Examen in organischer Chemie und Farbenchemie begann ich im Juli 1952 am Institut für Farbenchemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger vorliegende Doktorarbeit, die ich im November 1955 praktisch abschloss.









